

DERWENT-ACC-NO: 1994-311741

DERWENT-WEEK: 199745

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrogen chloride recovery by combustion of waste esp.  
contg. PVC - scrubbing flue gas, distilling crude acid  
with entrainer and drying by adsorption, useful in vinyl  
chloride prodn. by oxychlorination.

INVENTOR: HANTELmann, H; SCHAUB, M ; SOWIEJA, D

PATENT-ASSIGNEE: CT UMWELTTECHNIK AG[CTUMN] , SULZER  
CHEMTECH AG[SULZ]

PRIORITY-DATA: 1993EP-0810257 (April 8, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
EP 619268 A1	October 12, 1994	G	010	C01B 007/07
EP 619268 B1	May 21, 1997	G	012	C01B 007/07
DE 59306526 G	June 26, 1997	N/A	000	C01B 007/07

DESIGNATED-STATES: CH DE FR GB IT LI CH DE FR GB IT LI

CITED-DOCUMENTS: DE 2634959; EP 393402 ; EP 504622

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 619268A1	N/A	1993EP-0810257	April 8, 1993
EP 619268B1	N/A	1993EP-0810257	April 8, 1993
DE 59306526G	N/A	1993DE-0506526	April 8, 1993
DE 59306526G	N/A	1993EP-0810257	April 8, 1993
DE 59306526G	Based on	EP 619268	N/A

INT-CL (IPC): C01B007/07

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 619268A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of HCl from waste (I) contg. Cl involves: (a) combustion of (I); (b) scrubbing the flue gas to produce crude acid (II); (c) treating the waste liquor partly accruing in the scrubber to produce residual waste with a high solids content and a soln. (III) contg. chloride; (d) recycling (III) to (a); (e) distilling (II) with an entrainer (IV) to produce HCl-rich gas (V) and remove impurities which are soluble in (IV); (f) opt. sepg. HF from (V); (g) drying (V) by adsorption and regenerating the adsorbent (VI), giving an aq. concentrate which is passed to waste liquor treatment; and (h) working up (IV) by evapn. of water and pptn. and filtration of impurities, the aq. condensate being recycled to the gas scrubber, whilst the filtered solids are passed to waste liquor treatment for recovery of chloride.

USE - The process is used for treating (I) contg. PVC; and (V) is used in vinyl chloride mfr. (claimed).

ADVANTAGE - About 99% of the Cl in (I) contg. PVC is recovered.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 619268B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the production of hydrogen chloride, HCl, from chlorous waste material, comprising the following steps incineration of the waste material, production of crude acid by means of gas washing from the flue gas formed during incineration; treatment of waste water, which is partially produced during flue gas washing, whereby residual waste having a high solids content and also a high-chloride solution are produced, return of the high-chloride solution to the incineration stage for the purpose of the recovery of chlorine, entrainer distillation of the crude acid to form an HCl-rich gas with the simultaneous removal of impurities soluble in the entrainer, if necessary separation of hydrogen fluoride from the HCl-rich gas, drying the HCl-rich gas by means of sorption, whereby the sorbent is regenerated and an aqueous condensate produced as a result is supplied to the waste water treatment, and also refinement of the entrainer by evaporation of water and removal of impurities by means of precipitation and filtration, whereby firstly a resultant aqueous condensate is returned to the gas washing stage and secondly filtered-off solids are supplied to the waste water treatment for the purpose

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of the recovery of chlorine.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4 Dwg.0/4

TITLE-TERMS: HYDROGEN CHLORIDE RECOVER COMBUST WASTE  
CONTAIN PVC SCRUB FLUE GAS  
DISTIL CRUDE ACID ENTRAIN DRY ADSORB USEFUL VINYL  
CHLORIDE PRODUCE  
OXYCHLORINATION

DERWENT-CLASS: A35 A41 E16 E36 J01

CPI-CODES: A01-D12; A04-E02D; A11-C07; E11-Q01; E31-B02; E31-B03D;  
J01-A02A;  
J01-E01; J01-E02A; J01-E02B; J01-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C017 C100 C101 C730 C800 C801 C804 C805 C806 C807  
M411 M424 M720 M740 M781 M903 M904 M910 N163 Q431

Specfic Compounds

01704P 01704U

Registry Numbers

1704P 1704U

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

H6 H602 H682 H7 H713 H721 M210 M212 M250 M281  
M320 M416 M720 M903 M904 M910 N221 N224 N322

Specfic Compounds

00338P

Registry Numbers

0338P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0338P; 1704P ; 1704S ; 1704U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 CI 7A ;  
H0000 ; M9999 M2108 M2095 ; L9999 L2391 ; L9999 L2108 L2095 ; M9999  
M2131 ; L9999 L2131 ; P1796 P1809

Polymer Index [1.2]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

017 ; ND03 ; N9999 N6906 ; N9999 N6928 ; N9999 N7283 ; K9950  
Polymer Index [2.1]  
017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 CI 7A ;  
H0271 ; L9999 L2471 ; L9999 L2131 ; L9999 L2244 L2222 ; L9999 L2813

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**  
Key Serials: 0207 0209 0229 0759 0764 1996 1998 2184 2185 2189 2198 2200  
2206  
2401 2404 3214  
Multipunch Codes: 017 03- 061 062 063 12- 23& 231 236 238 359 421 426 688  
017  
061 062 063 238 241 343 360 58- 723

**SECONDARY-ACC-NO:**  
CPI Secondary Accession Numbers: C1994-141616

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 619 268 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93810257.1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C01B 7/07

(22) Anmeldetag: 08.04.93

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.10.94 Patentblatt 94/41

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(71) Anmelder: Sulzer Chemtech AG  
Hegifeldstrasse 10, Postfach 65  
CH-8404 Winterthur (CH)

(72) Erfinder: Sowieja, Dietmar  
Abt-Hyller-Strasse 25  
W-7987 Weingarten (DE)  
Erfinder: Hantelmann, Harald  
Zogenweiler 224  
W-7981 Horgenzell (DE)  
Erfinder: Schaub, Martin  
Birkenweg 3  
CH-8483 Kollbrunn (CH)

(74) Vertreter: Heubeck, Bernhard  
c/o Sulzer Management AG  
KS Patente/0007  
CH-8401 Winterthur (CH)

### (54) Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von Chlorwasserstoff aus chlorhaltigem Abfallstoff.

(57) Das Verfahren, mit dem Chlorwasserstoff, HCl, aus chlorhaltigem Abfallstoff erzeugt wird, umfasst folgende Schritte: a) Verbrennung des Abfallstoffs, b) Erzeugung von Rohsäure aus dem bei der Verbrennung gebildeten Rauchgas mittels Gaswäsche, c) Behandlung von Abwasser, das teilweise bei der Rauchgaswäsche anfällt, wobei ein Restabfall mit hohem Feststoffanteil sowie eine chloridhaltige Lösung erzeugt werden, d) Rückführung der chloridhaltigen Lösung in die Verbrennung zwecks Chlorrückgewinnung, e) Schleppmittel-Destillation der Rohsäure zu einem HCl-reichen Gas bei gleichzeitiger Entfernung von im Schleppmittel löslichen Verunreinigungen, f) gegebenenfalls Abscheidung von Fluorwasserstoff aus dem HCl-reichen Gas, g) Trocknung des HCl-reichen Gases mittels Sorption, wobei das Sorptionsmittel regeneriert wird und ein dabei anfallendes wässriges Kondensat der Abwasserbehandlung zugeführt wird und h) Aufbereitung des Schleppmittels durch Abdampfen von Wasser und Entfernen von Verunreinigungen mittels Ausfällung und Filtration, wobei einerseits ein anfallendes wäss-

riges Kondensat in die Gaswäsche rückgeführt wird und andererseits abfiltrierte Feststoffe zwecks Chlorrückgewinnung der Abwasserbehandlung zugeführt werden. Das Verfahren ermöglicht, beispielsweise aus PVC-haltigem Abfall rund 99% des Chlors rückzugewinnen. Der erzeugte Chlorwasserstoff kann für die Herstellung von neuem Vinylchlorid durch Oxychlorierung verwendet werden.

EP 0 619 268 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff aus chlorhaltigem Abfallstoff und eine Einrichtung zum Durchführen des Verfahrens. Beispielsweise besteht der Abfallstoff aus Abfall-PVC oder aus PVC-haltigen Abfällen.

Es sind Verfahren bekannt, Salzsäure aus Abgasen von Müllverbrennungsanlagen zu gewinnen: siehe z.B. EP-A 0 393 402 oder DE-OS 41 06 373. Es ist Aufgabe der Erfindung, bekannte Teilverfahren zu kombinieren und derart weiterzubilden, dass aus chlorhaltigem Abfallstoff mittels Aufkonzentrierungen und Reinigungsmassnahmen Chlorwasserstoff gewonnen werden kann, der als Ausgangsprodukt für die Herstellung von neuem PVC oder VC (Vinylchlorid) verwendbar ist. Dabei soll zur Schonung der Umwelt nicht wesentlich mehr als ein Prozent des im Abfallstoff gebundenen Chlors verloren gehen. Auch bezüglich dem Energieaufwand bei bekannten Produktionsverfahren, die von Chlor-Alkali-Elektrolysen mit NaCl als Rohstoff ausgehen, soll mit der erfindungsgemässen Chlorrückgewinnung ein vorteilhafteres Verfahren geschaffen werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den im Anspruch 1 genannten Merkmalen gelöst. Dabei sind für die Erfindung jene Merkmale besonders wichtig, die eine Rückspeisung von chloridhaltigen Zwischenprodukten in das Verfahren betreffen.

Die abhängigen Ansprüche 1 bis 13 beziehen sich auf das Verfahren. Die Ansprüche 14 bis 20 sind auf die Einrichtung oder Gesamtanlage zum Durchführen des erfindungsgemässen Verfahrens gerichtet und Anspruch 21 betrifft die Verwendung der Einrichtung bzw. des Verfahrens. Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Figuren erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Blockschema zum gesamten erfindungsgemässen Verfahren,
- Fig. 2 ein Blockschema zur Gasreinigung und Herstellung von Rohsäure,
- Fig. 3 ein Blockschema zur Abwasserbehandlung und
- Fig. 4 ein Anlagenschema zur Herstellung von Chlorwasserstoff aus Rohsäure.

Die rechteckigen Blöcke in Fig.1 haben folgende Bedeutung: Block 1 = Verbrennung des chlorhaltigen Abfallstoffs 100; Block 2a = Staubabscheidung aus dem Rauchgas 120; Block 2b = Wäsche des staubarmen Rauchgases 121, Erzeugung von Rohsäure 240 (im wesentlichen Salzsäure, rund 20% HCl); Block 2c = Weiterbehandlung des HCl-freien Rauchgases 129; Block 3 = Abwasserbehandlung; Block 4 = Umwandlung von Cl<sub>2</sub> in Chlorid, Abscheidung von Brom, Iod und Quecksilber; Block 5a = Rektifikationsstufe, Schleppmittel-Destillation (es entsteht aus der Rohsäure 450 ein HCl-reiches Gas 560 mit mindestens 90% HCl);

Block 5b = Regeneration des Schleppmittels (wasserarmes Schleppmittel 501, wasserreiches Schleppmittel 502); Block 6 = Elimination von Fluorwasserstoff (HF wird durch Waschmittel 670 entfernt); Block 7 = Aufarbeitsstation, Reinigungsanlage für Schleppmittel-Teilstrom 570 und Waschmittel 670; Block 8a = Trocknung des gereinigten Gases 680 mittels Sorption; Block 8b = Regeneration des Sorptionsmittels (wasserarmes Sorptionsmittel 801, wasserreiches Sorptionsmittel 802); Block 9 = Verdichtung sowie Kühlung des Produktgases 890 zu Chlorwasserstoff 900, das bei der VC-Herstellung 90 verwendet wird.

Bei der Verbrennung 1 wird der Abfall 100 aus einem Abfalllager 10 mit Luft 200 aus der Umgebung 20 verbrannt. Bei der Abwasserbehandlung 3 wird eine Calciumchloridlösung 310 abgetrennt, die ebenfalls der Verbrennung 1 zugeführt wird. Aufgrund einer Zugabe von Sand 110 aus einem Sandlager 11 geht das Calcium in eine silikatierte Schlacke 130 über, während das Chlorid für die Chlorwasserstoff-Herstellung erhalten bleibt.

Das Rauchgas 120 enthält als Verbrennungsprodukte hauptsächlich CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O; weitere Verbrennungsprodukte sind beispielsweise SO<sub>2</sub>, HF und NO<sub>x</sub>. In einem ersten Schritt 2a wird das Rauchgas 120 mittels Filter (Tuch- oder Elektrofilter) von Staub befreit und abgekühlt. Die anschließende Rauchgaswäsche 2b wird anhand der Fig.2 näher erläutert. Das staubarme Rauchgas 121 wird mit Rohsäure 221 schockartig abgekühlt (Quencher 21), wobei die Abkühlung durch die Verdampfung von Wasser erfolgt. Die Temperatur und der H<sub>2</sub>O-sowie HCl-Gehalt des Rauchgases 121 bestimmen den maximalen Säuregehalt in der Quencherkolonne, falls adiabatisch gearbeitet wird. Dieser Verfahrensschritt ist aus der Herstellung von konzentrierter Salzsäure aus HCl-haltigem Gas bekannt.

Im anschliessenden Schritt 22 wird das abgekühlte Rauchgas 122 im Gleichstrom mit der Säure 222 in einer Kolonne zu deren Sumpf geleitet, wobei sich ein thermisches sowie stoffliches Gleichgewicht angenähert einstellt, wobei insbesondere HCl aus dem Rauchgas 122 in die Säure 222 übertragen wird. Die Rohsäure 240 kann konzentrationsgeregt aus der Gleichstromkolonne 22 abgezogen werden.

Aus dem Rauchgas 123 wird mittels einer im Gegenstrom geführten verdünnten Säure 520 weiter HCl entfernt (Schritt 23); dabei wird die aus der Schleppmittel-Regeneration 5b (siehe Fig.1) rezyklierte Säure 520 verwendet. Nach der HCl-Absorption wird diese Säure, neue Bezugszahl 232, in die Gleichstromkolonne 22 eingespeist.

Beim Schritt 24 wird das Rauchgas 124 mit Frischwasser 300 (aus einem Wasserreservoir 30) in Kontakt gebracht - wieder im Gegenstrom. Nach der HCl-Absorption wird dieses Wasser, neue Be-

zugszahl 243, in die Gegenstromkolonne 23 eingespeist. Das Rauchgas 125 ist nun beinahe frei von HCl. Mittels einer Gegenstromabsorption, Schritt 25, die mit einem Neutralisationsmittel beaufschlagt wird, können saure Gase quantitativ abgeschieden werden, und zwar Rest-HCl, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HF, HBr und HI. Mit dieser Stufe 25 wird die Rauchgaswäsche in Form einer neutralen/basischen Wäsche - bei einem pH-Wert zwischen 4 und 9 - abgeschlossen. Als Neutralisationsmittel wird mit Vorteil eine wässrige Ammoniaklösung 260 (Reservoir 26) verwendet; denn das Ammoniak kann bei der Abwasserbehandlung 3 (siehe Fig.3: Reservoir 26) rückgewonnen und somit rezykliert werden. Bei der neutralen/basischen Wäsche wird, um molekulare Halogene (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) zumindest teilweise zu beseitigen, zusätzlich ein Reduktionsmittel, vorzugsweise Ammoniumbisulfit oder Ammoniumsulfit, zugeführt. Die verbrauchte Ammoniaklösung 230' wird der Abwasserbehandlung 3 zugeführt (siehe Fig.1).

Nach der Rauchgaswäsche 2b wird das Rauchgas 129 auf bekannte Weise weiterbehandelt. Diese Weiterbehandlung 2c umfasst folgende, nicht einzeln dargestellte Schritte: Tropfenabscheidung; Wärmetausch mit Rauchgas 121 aus Staubentfernung 2a; Wärmetausch mit gereinigtem Rauchgas 200' (Fig.1); Aufheizung mittels Erdgas; katalytische Entstickung unter Zufuhr von Ammoniak; katalytische Oxidation; schliesslich Abgabe des Rauchgases 200' an die Umgebung 20'.

Die Schlacken 130, die Filterstäube 230, die Filterkuchen 730 und die Abwässer 230' sowie 830 (siehe Fig.1 und Fig.3) enthalten lösliche Chloridsalze. Die Chloride werden als Calciumchlorid 310 in der Abwasserbehandlung 3 rückgewonnen. Unlösliche Substanzen werden in fester Form als Filterkuchen 308 in einer Deponie 30' entsorgt. Andere lösliche Stoffe werden mit einem kleinen Abwasserstrom 309 in die Kanalisation 30" ausgeschieden.

In einer ersten Stufe 31 der Abwasserbehandlung 3 (Fig.3) werden alle genannten Stoffströme 130, 230, 730, 230' und 830 zusammengeführt. Es ist genügend Calciumchlorid vorhanden, sodass das ankommende Ammoniumsalz umgesalzt wird, wobei schwerlöslicher Gips und Ammoniumchlorid entsteht. Gleichzeitig werden lösliche Salze ausgelaut und Schwermetalle werden integral gefällt, wodurch sie filterbar werden. Diese integrale Fällung und Auslaugung ist bekannt. Die Feststoffe werden abfiltriert und mit Frischwasser 301 im Gegenstrom gewaschen. Der Filterkuchen 308 kann mittels Zement verfestigt werden.

Das Filtrat 312 enthält nur noch wasserlösliche Salze; es liegt vor allem Ammonium- und Calciumchlorid vor. In einer weiteren Behandlungsstufe 32 werden die Ammoniumsalze mittels Kalk 701 (Kal-

kreservoir 70) umgesalzt; das dabei freigesetzte Ammoniak wird mittels Dampf 302 (Dampferzeuger 30") ausgetrieben und in Form von Ammoniakwasser 322 (Reservoir 26) in der Rauchgaswäsche 2b wieder verwendet.

Die nun vorliegende dünne Sole 323, die vorwiegend Calciumchlorid enthält, wird zu einer höher konzentrierten Sole 310 eingedampft (ein- oder mehrstufige Eindampfung 33). Diese Sole 310 kann zwecks Chlorrückgewinnung in die Verbrennung 1 zurückgeführt werden. Man kann aber auch das Calciumchlorid in einem Drehrohrreaktor zusammen mit Siliciumoxid zu HCl und Calciumsilikat reagieren lassen. Ein bei der Verdampfung der Sole 323 gebildetes Brüdenkondensat 303 kann beispielsweise in der Rauchgaswäsche 2b verwendet werden.

Ein kleiner Teilstrom 324 der dünnen Sole 323 wird abgezweigt. Aus diesem Teilstrom 324 können Metallionen, insbesondere Alkalionen, als Inhaltsstoffe eines zweiten Filtrats 309 an die Umgebung (Kanalisation 30") abgeführt werden, wobei das zweite Filtrat 309 aus einer Suspension 345 - nach Fällungs- und Flockungsreaktionen 34 - mit einer Querstrommembranfiltration 35 erzeugt wird. Die bei der Filtration zurückbleibende, feststoffhaltige Flüssigkeit 351 wird in die Stufe 31 rückgeführt. Durch die Schritte 34 und 35 wird erreicht, dass Metalle, die mit üblichen Methoden nicht fällbar sind, aus dem Prozess ausscheiden.

Dank der beschriebenen Verfahrensführung sind die Verluste an Chlor auf die mit dem Filterkuchen 308 und dem kleinen Abwasserstrom 309 abgegebenen Chloride beschränkt.

Anhand der Fig.4 wird nachfolgend die Chlorwasserstoff-Herstellung detaillierter erläutert. Der Roh-Chlorwasserstoff wird als Abfallsalzsäure, kurz Rohsäure 240, bei der Gaswäsche 2b erzeugt. Dabei wird die Konzentration der Rohsäure 240 so hoch eingestellt, dass die Zulaufkonzentration möglichst nahe beim azeotropen Punkt liegt. Die Rohsäure 240 wird aus einem nicht dargestellten Tank, der zum Ausgleich kleiner Konzentrationschwankungen immer teilweise gefüllt gehalten wird, abgezogen und in die Rektifikationsstufe 5a (Fig.1) eingespeist.

Die Rohsäure 240, deren Temperatur rund 60 °C beträgt, wird in einem Vorwärmer 45 auf die Arbeitstemperatur von rund 90 °C gebracht. In einem statischen Mischer 51 wird die vorgewärmte Rohsäure 450 mit Schleppmittel 501 vermischt und in die Abtriebskolonne 52 der Rektifikationsstufe 5a eingespeist. Eine zusätzliche Verstärkerkolonne braucht im vorliegenden Ausführungsbeispiel dank einer relativ hohen Säurekonzentration nicht vorgesehen werden. Im Kolonnensumpf erfolgt die nötige Wärmezufuhr indirekt mittels Heizdampf 305 (Dampferzeuger 30") in der aussenliegenden Heiz-

kammer 53a (Umwälzpumpe 53b).

Die Kopfbrüden aus der Kolonne 52 werden in einen mit Kühlwasser indirekt gekühlten Oberflächenkondensator 54 geleitet und dort zum grössten Teil (zu rund 80%) niedergeschlagen. Der Rücklauf fliesst wieder zurück in die Abtriebskolonne 52. Der nichtkondensierte Anteil 560 stellt das Roh-Chlorwasserstoffgas dar.

Dieses Gas 560 kann von der Abfall-PVC-Verbrennung her noch durch eine beträchtliche Menge an Fluorwasserstoff, HF, verunreinigt sein, welcher aus mitverbrannten, fluorhaltigen Kunststoffen stammt. In der Vorrichtung 6 wird mittels einer Wäsche der HF-Anteil abgetrennt. Die HF-reiche Waschflüssigkeit 670 wird mittels einer Pumpe 61 abgezogen und in die Vorrichtung 7 verbracht, wo eine Fällungsreaktion durchgeführt wird. (Der Fluorwasserstoff könnte auch als ein zweites Produkt des erfindungsgemässen Verfahrens gewonnen werden.)

Das aus der HF-Eliminierstufe 6 abströmende HCl-Gas 680 enthält noch 5 bis 10% gasförmiges Wasser; es wird im Trocknungsturm 81, einer Gegenstrom-Sorptionskolonne mit zwei Einbautenabschnitten 82a (Umwälzpumpe 82b) und 83a (Pumpe 83b), getrocknet. Mit Vorteil wird Schwefelsäure als Sorptionsmittel 801, 802 verwendet. In einer Hochkonzentrierstufe 8b wird das aufgenommen Wasser aus der Schwefelsäure entfernt und als Kondensat 830 in die Abwasserbehandlung 3 (siehe Fig.1, Fig.3) rückgeführt. Der obere Einbautenabschnitt 83a, der mit hochkonzentrierter Schwefelsäure beaufschlagt wird, ist für die Säuretropfen-Auswaschung vorgesehen.

Das reine HCl-Gas 890 wird in der Vorrichtung 9 zunächst zwecks Dichtevergrösserung vorgekühlt und anschliessend mittels zweier in Serie geschalteter Verdichter mit Zwischenkühler auf den für die Weiterverwendung benötigten Prozessdruck gebracht (7 bar im Fall der Oxichlorierung von neuem VC). Damit der Ansaugdruck des ersten Verdichters möglichst hoch ist, muss der Druckabfall in der Abtriebskolonne 52 und in der Sorptionskolonne 81 möglichst klein sein; es sind daher geordnete Packungen vorgesehen.

Die mit der Rohsäure 240 eingetragenen Verunreinigungen gehen grossenteils in den Schleppmittelkreislauf 501, 502 über. Für die Regeneration des Schleppmittels 502 ist mindestens eine Konzentrierstufe 5b vorgesehen, die aus einem Zwangsumwälzverdampfer 55 mit aussenliegender Heizkammer 55a (Heizdampf 306, Umwälzpumpe 55b) besteht. Das ausgetriebene Wasser wird - eventuell nach Durchtritt durch einen Tröpfchenabscheider - in einem Oberflächenkondensator 56 kondensiert und in einem Abtauchbehälter 57 aufgefangen. Das Kondensat 520, in dem 1 bis 2 % HCl gelöst ist, wird wie oben erläutert in die

Rauchgaswäsche 2b zurückgeführt (siehe Fig.1, Fig.2). Das in den Heizkammern 53a und 55a aus dem Dampf 305 bzw. 306 entstehende Kondensat 307 wird im Vorwärmer 45, aus dem das abgekühlte Kondensat 308 austritt, als Wärmequelle verwendet.

Ein Teilstrom 570 des wasserreichen Schleppmittels 502 wird in die Vorrichtung 7 (Aufarbeitungsstation) geleitet; diese Aufarbeitungsstation 7 ist eine Reinigungsanlage, die im wesentlichen aus einem quasikontinuierlich betriebenen Fällungs-Vorreaktor, einem chargenweisen betriebenen Fällungs-Hauptreaktor und einem nachgeschalteten Druckkerzenfilter besteht. In den Vorreaktor wird Kalk 700 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) aus einem Reservoir 70 (Fig.1) eingespeist. Der bei der Filtration gebildete Filterkuchen 730 wird in die Abwasserbehandlung 3 gefördert. Die gereinigte Lösung 750 wird wieder in den Hauptkreislauf 501, 502 zurückgegeben, vorgezugsweise in die Konzentrierstufe 55.

Für die Fälle, dass in der Rohsäure 240 hohe Anteile an HBr und/oder HI enthalten sind, wird eine Teilanlage 4 - siehe Fig.1 - vorgesehen. In dieser Teilanlage 4 wird vorgewärmte Rohsäure 450 mit einem Oxidationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gemischt und oben in eine nicht dargestellte Abtriebskolonne geführt. Diese Br/I-Kolonne, die mit Vorteil dreifach segmentiert ist, wird mit einer kleinen Menge an Heizdampf indirekt oder direkt beheizt (wobei Oxidationsmittel den einzelnen Segmente zugeführt wird). Die Kopfbrüden werden in einem Kopfkondensator niedergeschlagen und das Kondensat in einem Separationsbehälter aufgefangen.  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  separieren sich vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil dank höherer Dichte. Während die kleinen Brom- und Iodmengen über eine Tauchleitung aus dem Verfahren ausgeschieden werden, wird der Wasseranteil wieder in die Br/I-Kolonne rückgeführt.

Die derart vorbehandelte Rohsäure wird aus dem Kolonnensumpf in einen Vorlagebehälter abgezogen. Zur Elimination von molekularem Chlor ( $\text{Cl}_2$ ), wird auf der Strecke in den Vorlagebehälter ein Reduktionsmittel (Hydrazin) zugemischt, wodurch  $\text{Cl}_2$  in HCl umgesetzt wird. Für den Fall eines hohen Hg-Ionenanteils kann ein zugeschalteter Ionentauscher für die Quecksilber-Elimination vorgesehen werden.

Ergänzend soll noch folgendes festgehalten werden: Die Rektifikation 5a und die Trocknung 8a werden bei Unterdruck (bezüglich der Umgebung) durchgeführt. Die Absorptionsprozesse bei der Rauchgaswäsche 2b können adiabatisch oder mit Fremdkühlung betrieben werden.

#### 55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff, HCl, aus chlorhaltigem Abfallstoff, folgende

Schritte umfassend:

Verbrennung des Abfallstoffs,

Erzeugung von Rohsäure aus dem bei der Verbrennung gebildeten Rauchgas mittels Gaswäsche,

Behandlung von Abwasser, das teilweise bei der Rauchgaswäsche anfällt, wobei ein Restabfall mit hohem Feststoffanteil sowie eine chloridhaltige Lösung erzeugt werden,

Rückführung der chloridhaltigen Lösung in die Verbrennung zwecks Chlorrückgewinnung,

Schleppmittel-Destillation der Rohsäure zu einem HCl-reichen Gas bei gleichzeitiger Entfernung von im Schleppmittel löslichen Verunreinigungen,

gegebenenfalls Abscheidung von Fluorwasserstoff aus dem HCl-reichen Gas,

Trocknung des HCl-reichen Gases mittels Sorption, wobei das Sorptionsmittel regeneriert wird und ein dabei anfallendes wässriges Kondensat der Abwasserbehandlung zugeführt wird, und ferner

Aufbereitung des Schleppmittels durch Abdampfen von Wasser und Entfernen von Verunreinigungen mittels Ausfällung und Filtration, wobei einerseits ein anfallendes wässriges Kondensat in die Gaswäsche rückgeführt wird und andererseits abfiltrierte Feststoffe zwecks Chlorrückgewinnung der Abwasserbehandlung zugeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein PVC-haltiger Abfall verbrannt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das HCl-Gas nach Durchführung des Sorptionsschrittes auf einen für die Oxichlorierung bei der VC-Herstellung benötigten Prozessdruck verdichtet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Rauchgaswäsche durch mehrstufige Absorption eine zumindest angenähert azeotrope Rohsäure erzeugt wird, wobei der Absorptionsprozess adiabatisch oder mit Fremdkühlung betrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Destillation ein HCl-reiches Gas mit mindestens 90 % HCl gebildet wird, bei der Sorption das Gas bis auf rund 10 Gewichts-ppm Wasser getrocknet wird und diese zwei Verfahrensschritte bei Unterdruck ausgeführt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass für eine Umwandlung von molekularem Chlor in Chlorid, eine Abscheidung von Brom sowie Iod und für eine Elimination von Quecksilber aus der Rohsäure gegebenenfalls Separationsmaßnahmen vorgesehen werden, die der Schleppmittel-Destillation vorgelagert sind.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Kalk, Ca(OH)<sub>2</sub>, dem Schleppmittel bei der Entfernung von Verunreinigungen zugemischt wird und eine wässrige Lösung von Calciumchlorid, CaCl<sub>2</sub>, als Schleppmittel verwendet wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Sorptionsmittel hochkonzentrierte Schwefelsäure verwendet wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die abschließende Stufe der Rauchgaswäsche in Form einer neutralen/basischen Wäsche bei einem pH-Wert zwischen 4 und 9 vorliegt und dass Ammoniak als Neutralisationsmittel verwendet wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der neutralen/basischen Wäsche ein Reduktionsmittel, vorzugsweise Ammoniumbisulfit oder Ammoniumsulfit, zugeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Abwasserbehandlung Ammoniumsalze mittels Kalk umgesalzt werden und dass das dabei freigesetzte Ammoniak mittels Dampf ausgetrieben und in Form von Ammoniakwasser in der Rauchgaswäsche verwendet wird.
- 35 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Abwasserbehandlung abfiltrierten Feststoffe gewaschen werden, vorzugsweise im Gegenstrom und mit salzfreiem Wasser.
- 45 50 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Abwasserbehandlung aus einem ersten Filtrat ein Teilstrom abgezweigt wird, mittels dessen Metallionen, insbesondere Alkalionen, als Inhaltsstoffe eines zweiten Filtrats an die Umgebung abgeführt werden, wobei das zweite Filtrat nach Fällungs- sowie Flockungsreaktionen vorzugsweise mit einer Querstrommembranfiltration
- 55

tion erzeugt wird.

nung erzeugten Chlorwasserstoff.

14. Einrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13, folgende Komponenten umfassend: einen Verbrennungsofen (1), eine Rauchgas- sowie eine Abwasserbehandlungsanlage (2a,b,c; 3), Kolonnen (52; 81) für die Schleppmittel-Destillation (5a) sowie für die Sorptionstrocknung (8a), Vorrichtungen (5b; 8b) zum Regenerieren des Schleppmittels (502) sowie des Sorptionsmittels (802) und eine Reinigungsanlage (7) für einen Teilstrom (570) des Schleppmittels. 5

15. Einrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne (52) eine Abtriebskolonne ist. 10

16. Einrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass für die Regeneration (5b) des Schleppmittels (502) mindestens eine Konzentrierstufe vorgesehen ist, die aus einem Zwangsumwälzverdampfer (55) mit ausserliegender Heizkammer (55a) besteht. 15

17. Einrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsanlage (7) für das Schleppmittel (570) einen quasikontinuierlich betriebenen Fällungs-Vorreaktor, einen chargeeweisen betriebenen Fällungs-Hauptreaktor und ein nachgeschaltetes Druckkerzenfilter umfasst. 20

18. Einrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Sorptionskolonne (81) mindestens zwei übereinander angeordnete Einbautenzonen (82a, 83a) aufweist, wobei für jede der Zonen ein eigener Verteilerboden und ein eigener Sorptionsmittel-Kreislauf vorgesehen ist. 25

19. Einrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonnen (52, 81) geordnete Packungen aufweisen. 30

20. Einrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verdichtung (9) des Produktgases auf einen Prozessdruck, insbesondere den für die Oxichlorierung benötigten Druck von 7 bar, zwei in Serie angeordnete Verdichter und ein Vorkühler sowie ein Zwischenkühler vorgesehen sind. 35

21. Verwendung der Einrichtung nach Anspruch 20 zur Chlorrückgewinnung aus PVC-haltigem Abfall (100) oder anderen chlorhaltigen Abfällen und Herstellung (90) von neuem VC durch Oxichlorierung aus dem bei der Rückgewin- 40

45

50

55

Fig. 1

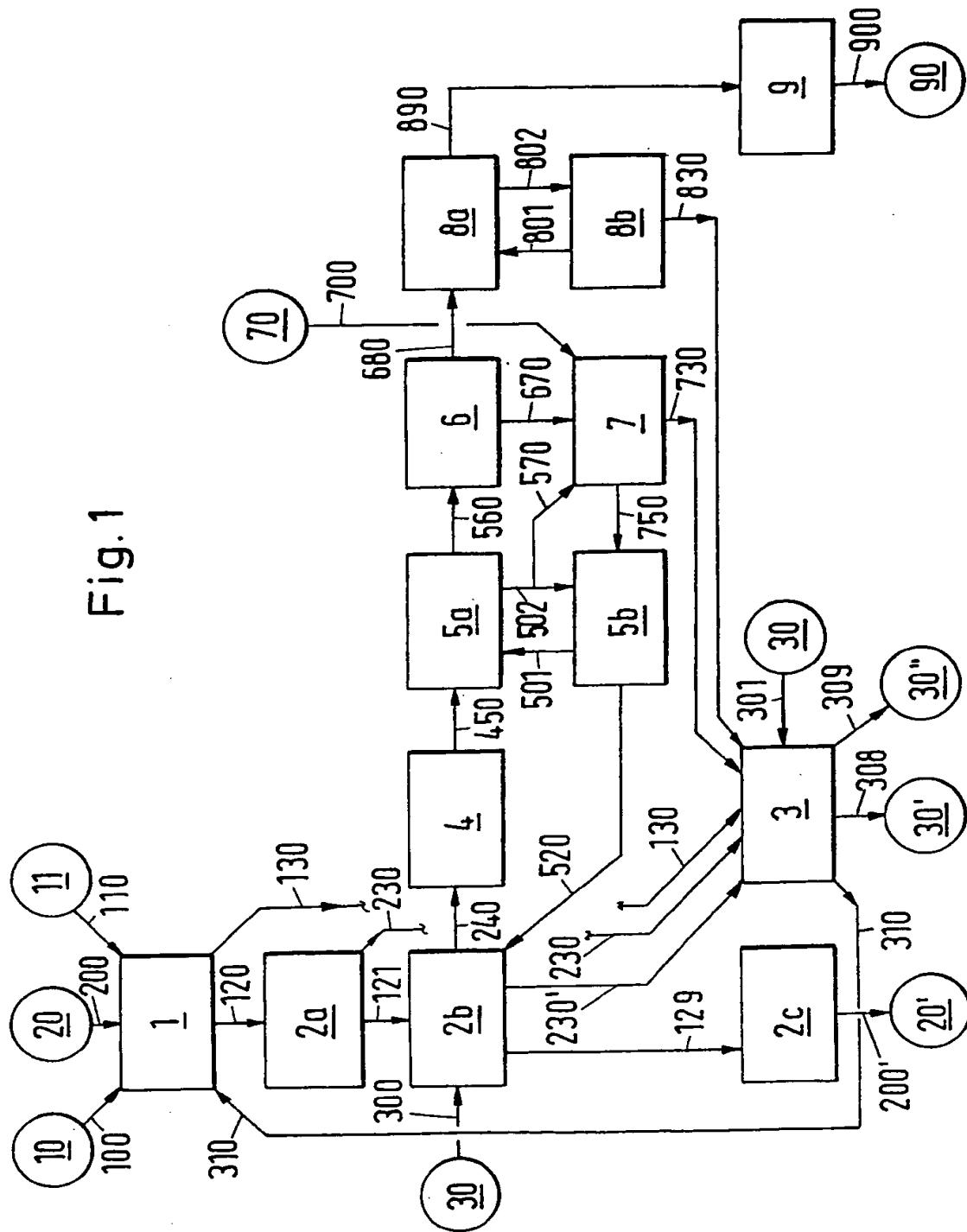


Fig. 3

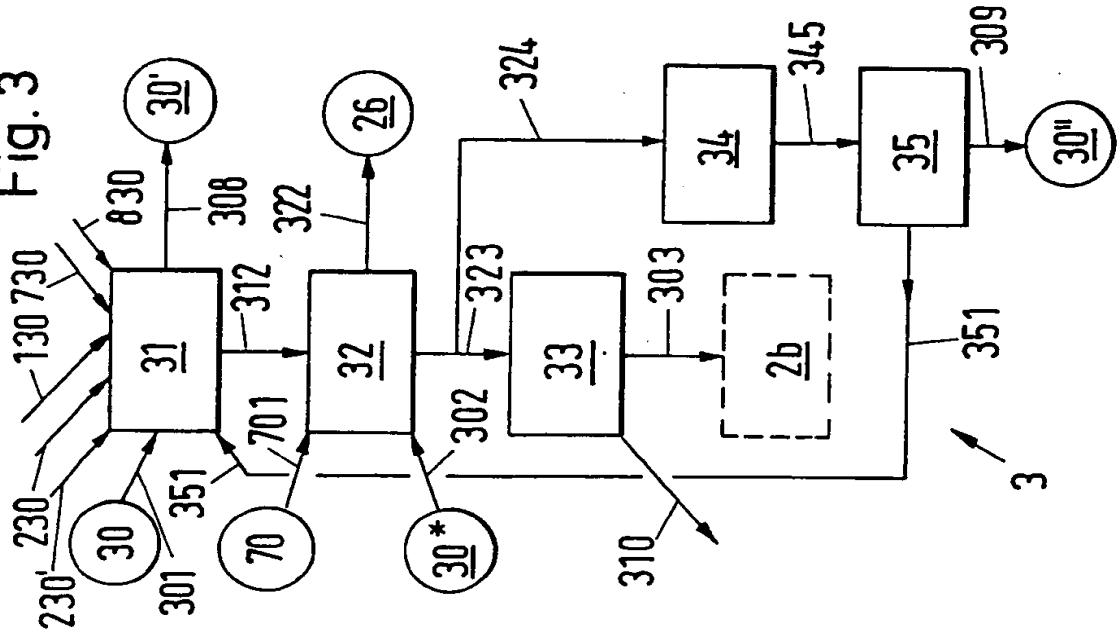
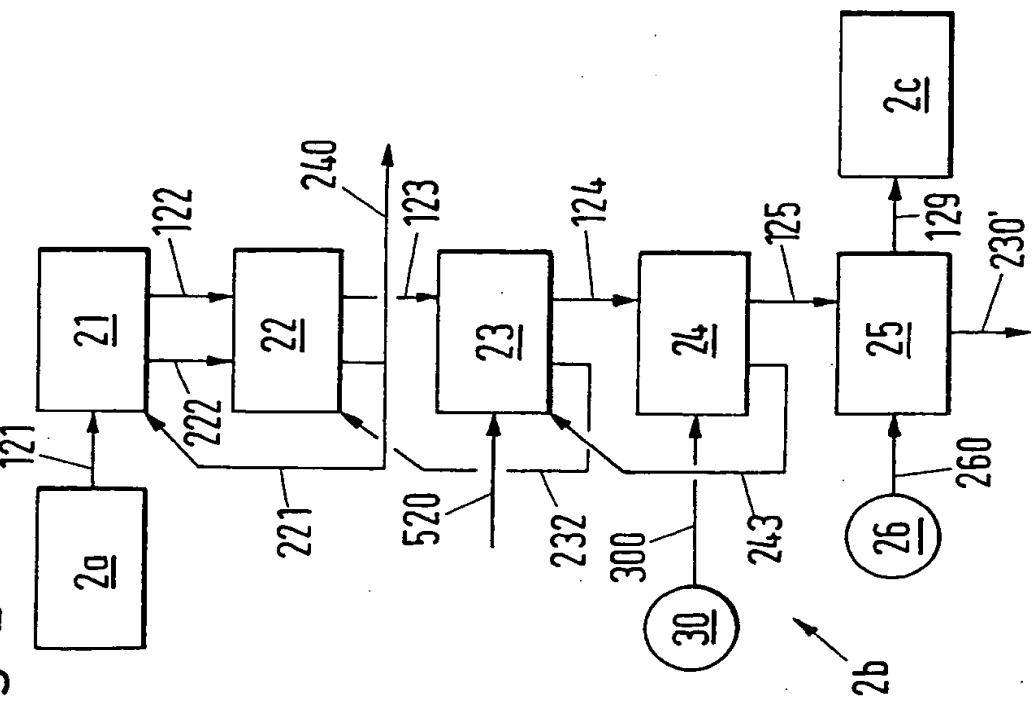
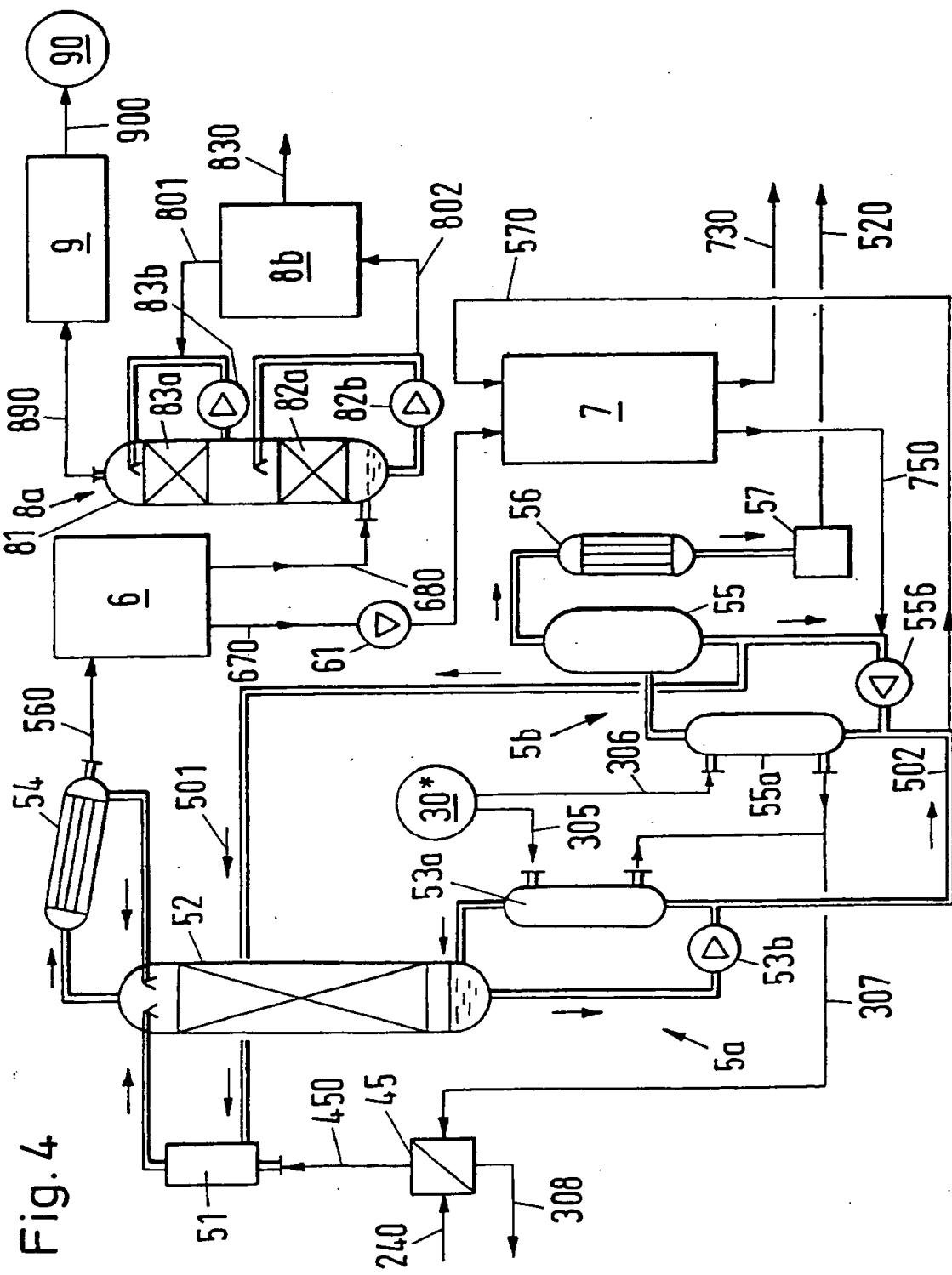


Fig. 2







Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0257

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	EP-A-0 393 402 (KRC UMWELTTECHNIK GMBH) * Anspruch 1 * ----	1	C01B7/07
A	EP-A-0 504 622 (L. & C. STEINMÜLLER GMBH) * Anspruch 1 * & DE-A-4 106 373 ----	1	
A	DE-A-2 634 959 (HOECHST AG) * Anspruch 1 * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)			
C01B			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	03 SEPTEMBER 1993	CLEMENT J-P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Fig. 1

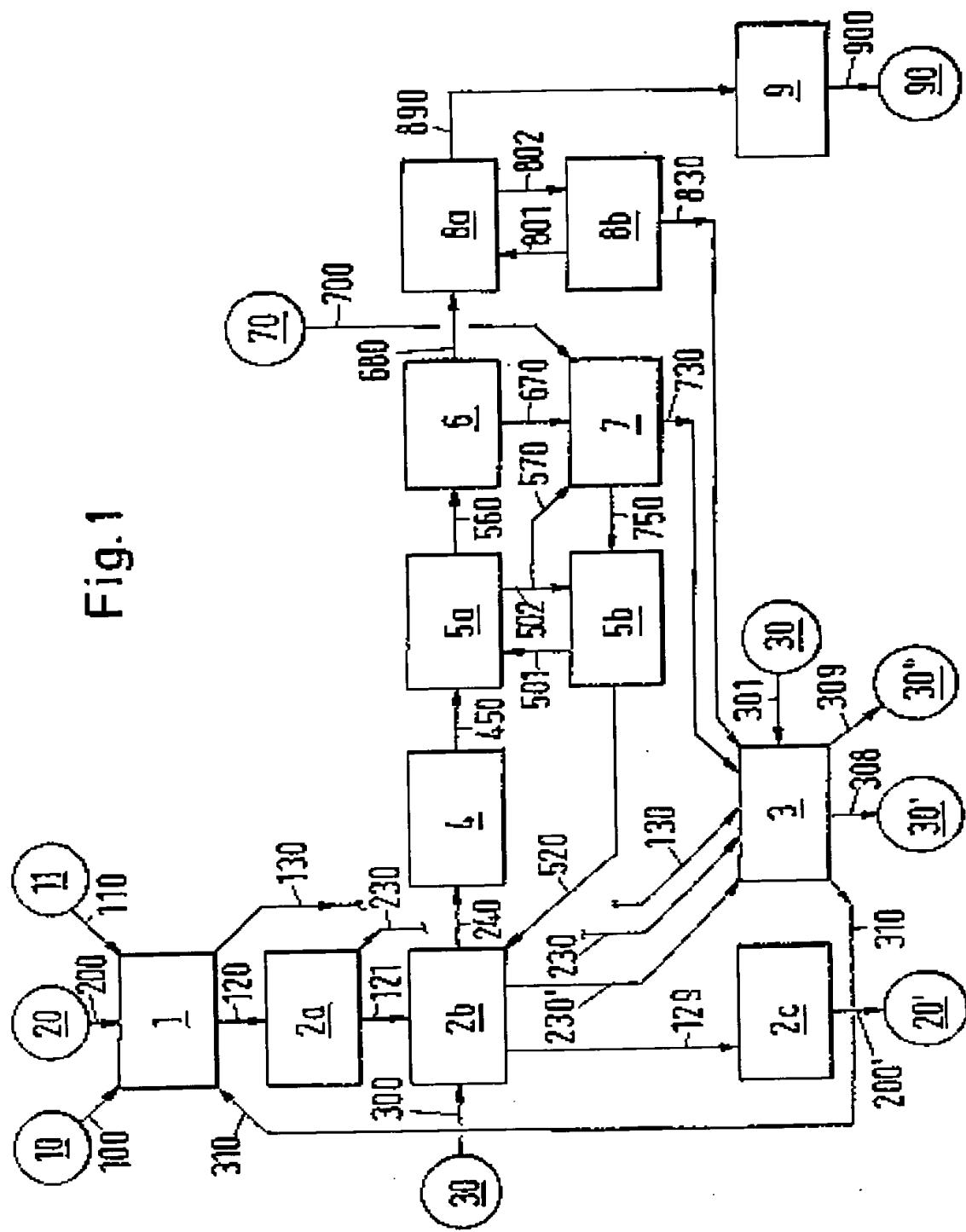


Fig. 2

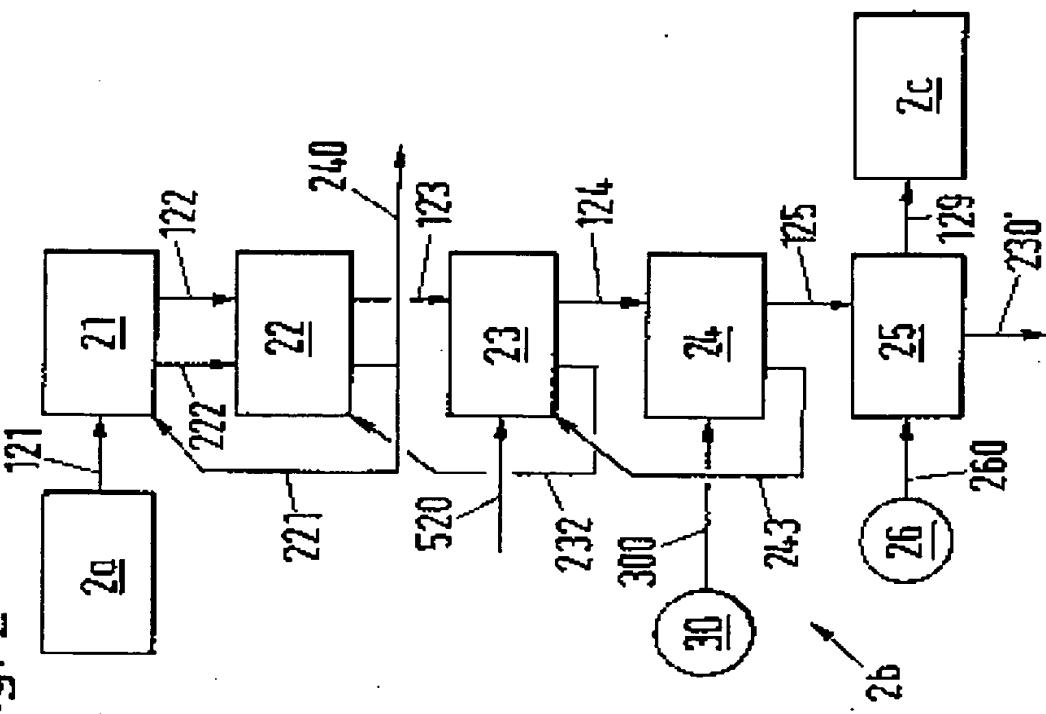
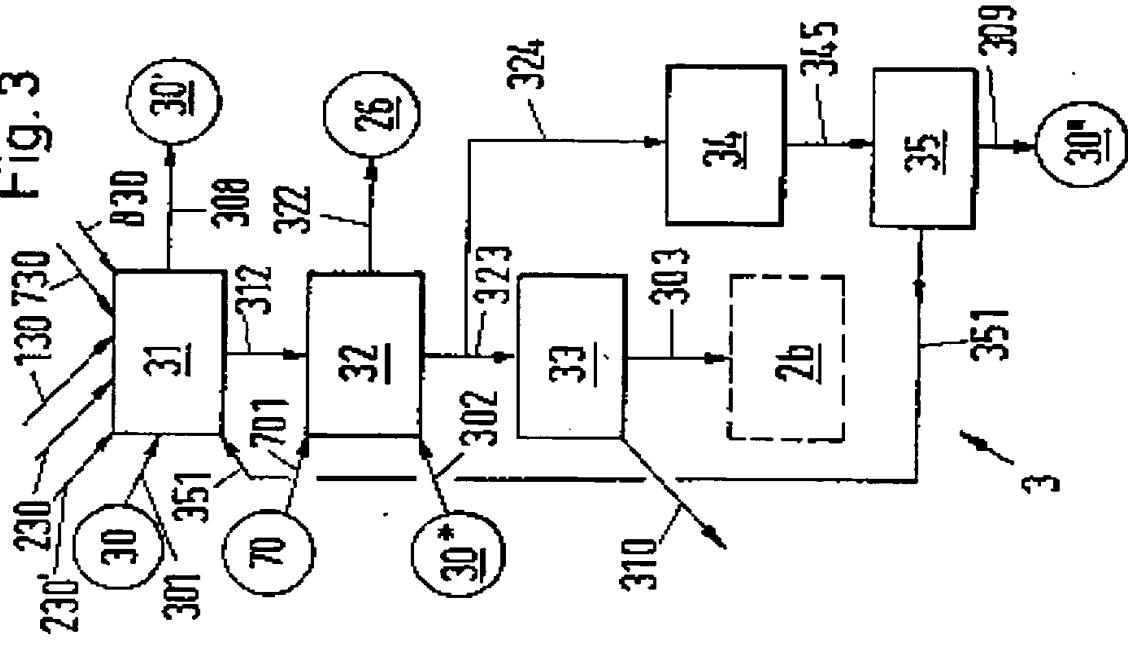
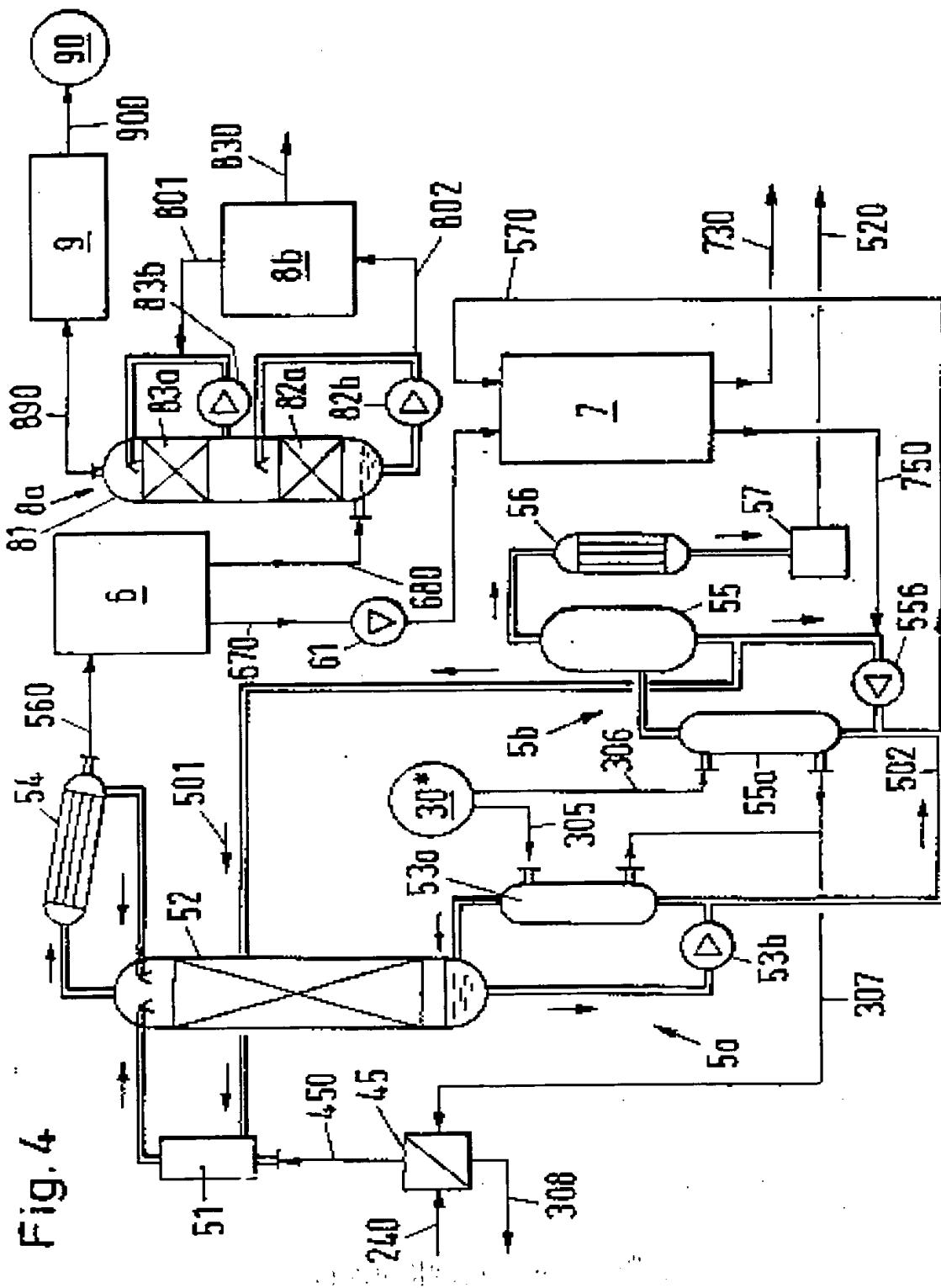


Fig. 3  
226: 230 → 130 730



11



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**